






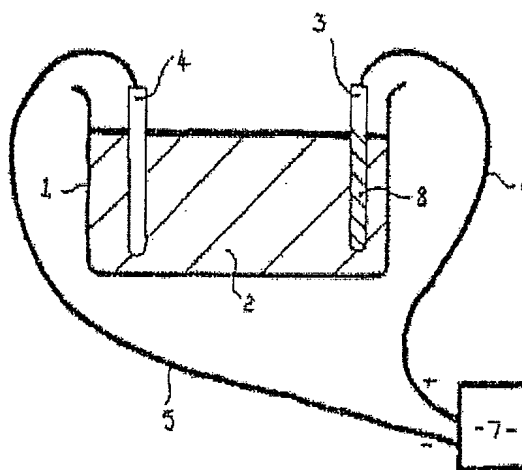
**ANODISING MAGNESIUM AND MAGNESIUM ALLOYS****Publication number:** JP2002515092 (T)**Publication date:** 2002-05-21**Inventor(s):****Applicant(s):****Classification:****- international:** C25D11/30; C25D11/02; (IPC1-7): C25D11/30**- European:** C25D11/30**Application number:** JP19980543262T 19980323**Priority number(s):** NZ19970314467 19970324; NZ19970328316 19970711;  
NZ19970328719 19970911; WO1998NZ00040 19980323**Also published as:** WO9842892 (A1) JP2001518983 (T) IL131996 (A) GB2341397 (A) EP1015661 (A1)

more &gt;&gt;

Abstract not available for JP 2002515092 (T)

Abstract of corresponding document: **WO 9842892 (A1)**

This invention provides a method for the anodisation of magnesium or magnesium based alloys using an electrolytic solution (preferably derived primarily from phosphoric acid) containing ammonia, amines or both. The use of such an aqueous electrolytic solution (irrespective of other additions) in at least preferred forms alters the conditions under which anodisation can occur to provide a more than satisfactory coating on the magnesium material with reduced cycle times.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-515092

(P2002-515092A)

(43) 公表日 平成14年5月21日 (2002.5.21)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 2 5 D 11/30

識別記号

F I

C 2 5 D 11/30

テマコード\* (参考)

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願平10-543262  
(86) (22) 出願日 平成10年3月23日 (1998.3.23)  
(85) 翻訳文提出日 平成11年9月24日 (1999.9.24)  
(86) 国際出願番号 PCT/NZ98/00040  
(87) 国際公開番号 WO98/42892  
(87) 国際公開日 平成10年10月1日 (1998.10.1)  
(31) 優先権主張番号 314467  
(32) 優先日 平成9年3月24日 (1997.3.24)  
(33) 優先権主張国 ニュー・ジーランド (NZ)  
(31) 優先権主張番号 328316  
(32) 優先日 平成9年7月11日 (1997.7.11)  
(33) 優先権主張国 ニュー・ジーランド (NZ)

(71) 出願人 マグネシウム テクノロジー リミティド  
ニュージーランド国, オークランド, オネ  
フンガ, キャプテン スプリングス ロー  
ド 137  
(72) 発明者 マッククロック, ジョン アーノルド  
ニュージーランド国, オークランド, レミ  
ュエラ, レミュエラ ロード 4/668  
(72) 発明者 ロス, フィリップ ニコラス  
ニュージーランド国, ネピア テラデー  
ル, ローザー プレイス 31  
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マグネシウムとマグネシウム合金の陽極酸化

(57) 【要約】

本発明は、アンモニア、アミン、又はその双方を含む電解質溶液（好ましくは、主としてリン酸から誘導）を用いてマグネシウム又はマグネシウム主成分合金を陽極酸化する方法を提供する。、このような水系電解質溶液（その他の添加剤を含んでよい）の使用は、少なくとも好ましい態様において、陽極酸化が生じ得る条件を変化させ、短縮されたサイクル時間でマグネシウム材料の上により満足できるコーティングを提供することができる。

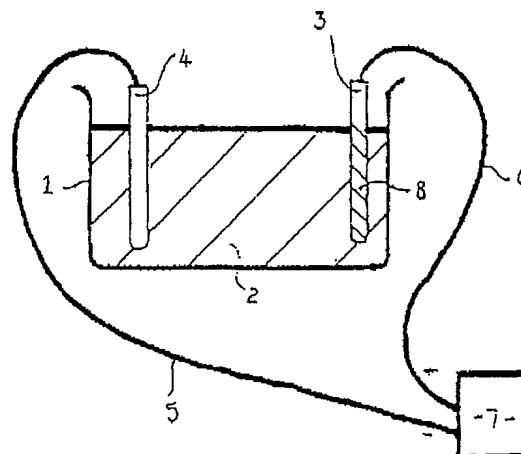


FIG. 1.

## 【特許請求の範囲】

1. マグネシウム又はマグネシウム合金を陽極として電解質の中に浸し、  
その電解質の中に陰極を提供し、  
その電解質の中に電流を通す、  
ことを含み又はからなるマグネシウム又はマグネシウム合金の陽極酸化法であ  
って、

その電解質が、7を上回るpHを有し、水の中に

(1)アンモニア若しくはアミン又はこれら2種の混合物、及び

(2)リン酸又は水溶性リン酸塩、

を含む又はからなる、

マグネシウム又はマグネシウム合金の陽極酸化方法。

1. アンモニアが0.4～1.2モルの濃度で存在する請求項1に記載の方法。
2. (2)がリン酸として提供され、そのリン酸が0.05～0.2モルの範囲  
で提供される請求項1又は2に記載の方法。
4. その電解質が発泡剤を含む請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。
5. その電解質が水溶性過酸化物を含む請求項1～4のいずれか1項に記載の  
方法。
6. 工程(1)でアミンを単独で使用し、又は工程(1)でアンモニアと併用し、そ  
のアミンは、5を上回るpKaを有する水溶性の第1、第2又は第3アミンであ  
る請求項1に記載の方法。
7. そのアミンが9を上回るpKaを有する請求項1～6のいずれか1項に記  
載の方法。
8. マグネシウム又はマグネシウム合金物品が、陽極酸化の前に

予備処理工程によって洗浄される請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。

9. 予備処理工程が、

(A)四ホウ酸ナトリウムとピロリン酸ナトリウムの混合物の70～90℃の溶  
液におよそ少なくとも5分間にわたってその物品を浸す、

(B)外界温度の35体積%フッ化水素酸におよそ少なくとも1分間その物品を

浸す、又は

(C) 35重量%のフッ化水素酸と68重量%の硝酸の1:1混合物におよそ少なくとも1分間その物品を浸す、  
の少なくとも1つの工程を含む請求項8に記載の方法。

10. その材料が、

(I)(a)(1) 300ボルト以上の直流電圧（電解質がアンモニアを含んでアミンを含まない場合）、又は

(2) 250ボルト以上の直流電圧（電解質がアミンもしくはアンモニアとアミンを含む場合）、及び

(b) 所望により、

(1) 通常0～40ボルト、場合によりそれ以上の交流電圧、

(2) 通常0～40ボルト、場合によりそれ以上のパルス電圧（方形波状）、  
及び

(II)  $50 \sim 1000$  アンペア/ $\text{m}^2$  の電流密度、

の特性を有する電流を用いて陽極酸化される、請求項1～9のいずれか1項に記載の方法。

11. 電流密度が $200 \sim 350$  アンペア/ $\text{m}^2$  である請求項10に記載の方法。

12. マグネシウム又はマグネシウム合金（以降は「マグネシウム材料」と称する）を陽極酸化する方法であって、

電解質溶液を提供し、

その溶液中に陰極を提供し、

その溶液中に陽極としてマグネシウムを主成分とする材料を配置し、そして

その陽極を通して陽極と陰極の間に電流を通し、陽極酸化された表面を形成する、

ことを含む又はからなり、

ここで、その電解質は、7を上回るpHを有し、

(a)(1) アンモニアとアミン又は(2) アミン、及び

(b)(1)リン酸イオンの少なくとも1種の源、及び／又は(2)アルミネートアニオンの少なくとも1種の源とフッ化物イオンの少なくとも1種の源、  
を水の中に含み又はからなり、

ここで、陽極酸化の間に印加される電流は、

(A)(1)過酸化水素及び／又は可溶性過酸化物が電解質溶液中に存在しなければ220ボルトを上回る、

(2)過酸化水素及び／又は可溶性過酸化物が電解質溶液中に存在しなければ210ボルトを上回る、

(B)マグネシウム材料上に有意な程度のスパーク発生を与える、又は陽極及び／又はプラズマ放電としてのその陽極酸化表面がマグネシウム材料上に有意な程度のスパーク発生を与えることなく他にあり得るよりも高い、又はその陽極酸化表面及び／又はプラズマ放電が電解質陽極中に存在するアンモニア及び／又はアミンについてではない、各場合を下回る、  
電圧限界までである。

マグネシウム材料の陽極酸化方法。

13. そのアミンが、アンモニアガス又は揮発性アミン成分のア

ルカリ性溶液中に存在することができる請求項12に記載の方法。

14. その電解質溶液が、リン酸イオンの少なくとも1種の源を含む請求項12又は13に記載の方法。

15. リン酸イオンの源が存在し、随意のアルミネートとフッ化物イオンが存在しない請求項14に記載の方法。

16. 陽極酸化が、電解質溶液が50℃を下回るときに行う請求項12に記載の方法。

17. 電圧限界が、(A)(1)の場合は300ボルトを上回って600ボルトを下回り、(A)(2)の場合は280ボルトを上回って好ましくは550ボルトを下回る請求項12に記載の方法。

18. 水系電解質溶液が少なくとも3重量%のアンモニアを含む(アンモニアガスに換算)請求項12に記載の方法。

19. 水系電解質溶液が少なくとも5重量%以上のアンモニアを含む(アンモニアガスに換算)請求項18に記載の方法。

20. リン酸イオンの少なくとも1種の源が、リン酸、可溶性リン酸塩、及び可溶性リン酸アンモニウムの群から選択される請求項19に記載の方法。

21. リン酸イオンが、リン酸を浴に添加し、それによって加水分解により種々のリン酸アニオンを生成させることによって得られる請求項14に記載の方法。

22. リン酸イオンの源が0.01~0.2モルの範囲で存在する請求項14に記載の方法。

23. リン酸イオンの源が約0.05~0.15モルの範囲で存在する請求項14に記載の方法。

24. 過酸化水素又は可溶性過酸化物が存在する請求項12に記載の方法。

25. 電解質溶液が、アルミネート、シリケート、ボレート、フ

ッ化物、ホスフェート、シトレート、及びフェノールの群の少なくとも1種をさらに含む請求項1に記載の方法。

26. 電解質陽極酸化がクロム(III)とクロム(VI)の有意な存在を含まない請求項12に記載の方法。

27. 電解質溶液が、加水分解によって水酸イオンを生じるアルカリ塩を含まない請求項12に記載の方法。

28. マグネシウムを主成分とする材料(即ち、マグネシウム又はマグネシウム合金)を陽極酸化する方法であって、

7を上回るpHを有する電解質溶液を提供し、その溶液は、(a)(1)アンモニアとアミン又は(2)アミン、及び

(b)(1)リン酸イオンの少なくとも1種の源、及び/又は(2)アルミネートアニオンの少なくとも1種の源とフッ化物イオンの少なくとも1種の源、を水の中に含み又はからなり、

その溶液に陰極を提供し、

その溶液中にマグネシウムを主成分とする材料を陽極として配置し、そして

その陽極を通して陽極と陰極の間に電流を通し、その材料の上に陽極酸化された表面を生成させ、

ここで、その電解質溶液中のそのアンモニウム及び／又はアミンは、陽極酸化表面層の部分的溶融又は融解を生じさせる陽極酸化プロセス中のスパーク及び／又はプラズマ放電を避けるのに十分な量で提供され、

ここで、その電解質溶液は水と0.1～0.2モルの範囲で与えられるリン酸イオンの源を含み又はからなり、

ここで、そのリン酸イオンの源はリン酸と可溶性リン酸塩の群から選択される、

マグネシウムを主成分とする材料を陽極酸化する方法。

29. そのアンモニアが、ガスに換算電解質溶液の少なくとも1重量%である請求項28に記載の方法。

30. 電解質溶液、陰極、陽極としてのマグネシウム又はマグネシウム合金材料の陽極酸化系を動作させることを含む又はからなるマグネシウム又はマグネシウム合金の陽極酸化方法であって、

ここで、電解質溶液は、

(1) 1種のアミン又は複数種のアミン、又は

(2) (a) 1種のアミン又は複数種のアミンと (b) 溶液中のアンモニアを含み、溶液中のアミンとアンモニアの導入を除く電氣的インプット条件において、密着した陽極酸化コーティングを生じない、マグネシウム又はマグネシウム合金の陽極酸化方法。

31. 請求項1～30のいずれか1項に記載の方法によって陽極酸化されたマグネシウム又はマグネシウム合金物品。

## 【発明の詳細な説明】

## マグネシウムとマグネシウム合金の陽極酸化

本発明は、少なくとも好ましい態様において、均一で耐腐食性の膜を生成し、少なくとも好ましい態様において、別なプロセスの前処理として又はマグネシウム物品の最終処理として適するマグネシウムの陽極酸化方法とその合金である。

マグネシウムは、非常に軽量でありながら高強度な金属であり、特に重量の削減が望まれる金属ダイカストに用途を見出している。また、電磁波を遮蔽するその特性が、コンピューターや移動電話のような用途のプラスチックの代替として関心を高めている。しかしながら、これは反応性金属であり、一般的作用又は電気化学的作用によらず、腐食が大きな問題である。

従来より、マグネシウム金属の上に保護陽極酸化膜を施すいろいろな方法が利用されている。これらは、アルミニウムとその合金に利用可能な十分に確立されたプロセスを取り入れようとしてきたが、マグネシウム物品について同じ結果を得ることは非常に困難であった。これは、1つには、マグネシウム金属の一定の体積から生じた酸化物は、元の金属よりも少ない体積を占め、このため、実質的な層が形成し得る前に、表面上に生成した酸化物の膜が引張応力を受け、クラックを生じて基材から脱落することに起因する。

マグネシウムとその合金の陽極酸化は、多くは、生成した酸化物層が若干可溶性硫酸の中で行われる。膜の生成が金属基材から外側になるにつれて、その堆積速度が低下し、究極的に、溶解速度がさらなる膜の成長速度に等しい点が存在する。膜の溶解は、金属の電気化学的酸化に必要なイオンの移動が生じる気孔を生成させる。こ

れらの気孔がなければ、非常に薄い膜のみが可能であろう。電気化学的酸化プロセスが完了すると、気孔がシールされる。陽極酸化アルミニウムのシールは、熱水又は単なる無機化学溶液を用いて行うことができる。

当然ながら、マグネシウム又はマグネシウム合金を含む類似プロセスは、これらの特徴を取り入れようとするであろう。しかしながら、供される引張応力に由来した生成する膜のクラックや破壊の性向のため、複雑な問題がある。また、マ



マグネシウムを陽極酸化するために酸性溶液を使用することは、マグネシウムは最も一般的な酸によって迅速に攻撃されるため、重大な問題が生じる危険がある。従って、本発明者は、マグネシウムの溶液はアルカリ性溶液中で行うべきと考える。しかるに、一部の従来技術のプロセスは、金属表面上のマグネシウムフッ化物の保護層の生成のため、マグネシウムが攻撃されないフッ化水素酸又はフッ酸塩を使用する。これは水中で溶解せず、このため、さらなる攻撃から保護する。

マグネシウム又はマグネシウム合金を陽極酸化するもう1つの方法は、以降で施される塗装その他の表面コーティングの良好な基礎を形成する粗くて非常に多孔質な層を形成するこの特性に依存する。一般に、このような酸性膜は、アルカリ水酸化物を含む非常に高いpHの電解質中で形成されることができる。このプロセスは、スパークによって進行し、そのスパークが、金属基材がコーティングされる焼結セラミック酸化物を生成する。

マグネシウム又はマグネシウム合金の陽極酸化のためのいくつかの支配的な方法は、この問題を回避して均一な膜を形成することを探究することにある。これは、膜が生成するときに、別な化学種を膜の中に含ませることによってのみ行うことができる。いくつかのプロセスはケイ酸塩を使用する。その他はセラミック材料を使用す

る。これらのプロセスのいくつかは、フッ化水素酸又はフッ酸塩、例えば二フッ化アンモニウムの使用を必要とする。これらは非常に有害な物質であり、プラント運転者に刺激臭や安全性の問題と、廃棄の問題を引き起こす。

PCT/NZ96/00016 (WO96/28591) (Barton) に、マグネシウム又はマグネシウム合金を陽極酸化する種々の方法が記載されている。これは、アンモニア含有電解質溶液中で材料を陽極酸化することを含む。溶液中のリン酸塩化合物の存在が開示されている。

本発明の目的は、WO96/28591のプロセスに代わるものとして又はそれを改良するものとして、さらに均一な膜を生成することができる、又は少なくとも有用な選択肢を与えることができるプロセスを提供することである。

発明の要旨

1つの局面において、本発明は、マグネシウム又はマグネシウム合金を陽極酸化する方法であり、本方法は、

そのマグネシウム含有材料を陽極として電解質の中に浸し、

その電解質の中に陰極を提供し、

その電解質の中に電流を通す、

ことを含み又はからなり、

ここで、その電解質は、7を上回るpHを有し、水の中に

(1)アンモニア又はアミン、又はこれら2つの混合物（好ましくは、アンモニアは0.4～1.2モルの範囲の実質的な濃度で存在する）及び

(2)リン酸又は水溶性リン酸塩

を含む又はからなる。

好ましくは、そのリン酸又はリン酸塩は0.05～0.2モルの範囲で提供される。好ましくは、その電解質は発泡剤を含む。

所望により、その電解質は水溶性の過酸化物を含む。

好ましくは、工程(1)でアミンを単独で使用し、又は工程(1)のアンモニアを部分的に置換し、そのアミンは、5を上回るpKaを有する水溶性の第1、第2又は第3アミンである。

好ましくは、そのアミンと9を上回るpKaを有する。

好ましくは、マグネシウム又はマグネシウム合金物品は、陽極酸化の前に予備処理工程によって洗浄される。

好ましくは、予備処理工程は、

(A)四ホウ酸ナトリウムとピロリン酸ナトリウムの混合物の70～90℃の溶液におよそ少なくとも5分間にわたってその物品を浸す、

(B)外界温度の35体積%(v/v)フッ化水素酸におよそ少なくとも1分間にわたってその物品を浸す、又は

(C)35重量%のフッ化水素酸と68重量%(w/w)の硝酸の1:1混合物におよそ少なくとも1分間にわたってその物品を浸す、の少なくとも1つを含む。

好ましくは、その材料は、

(I)(a)(1)300ボルト以上の（とりわけ350ボルトを上回る）直流電圧（電解質がアンモニアを含んでアミンを含まない場合）、又は

(2)250ボルト以上の直流電圧（電解質がアミンもしくはアンモニアとアミンを含む場合）、及び

(b)所望により、

(1)通常0～40ボルト、場合によりそれ以上の交流電圧、

(2)通常0～40ボルト、場合によりそれ以上のパルス電圧（

方形波状）、及び

(II)50～1000アンペア/ $\text{m}^2$ の電流密度、  
の特性を有する電流を用いて陽極酸化される。

好ましくは、電流密度は200～350アンペア/ $\text{m}^2$ である。

もう1つの局面において、本発明は、マグネシウム又はマグネシウム合金（以降は「マグネシウム材料」と称する）を陽極酸化する方法であり、本方法は、  
電解質溶液を提供し、  
その溶液中に陰極を提供し、  
その溶液中に陽極としてマグネシウムを主成分とする材料を配置し、そして  
その陽極を通して陽極と陰極の間に電流を通し、陽極酸化された表面を形成する、

ことを含む又はからなり、

ここで、その電解質は、7を上回るpHを有し、

(a)(1)アンモニアとアミン又は(2)アミン、及び

(b)(1)リン酸イオンの少なくとも1種の源、及び／又は(2)アルミネートアニオンの少なくとも1種の源とフッ化物イオンの少なくとも1種の源、  
を水の中に含み又はからなり、

ここで、陽極酸化の間に印加される電流は、

(A)(1)過酸化水素及び／又は可溶性過酸化物が電解質溶液中に存在しなければ220ボルトを上回る、

(2)過酸化水素及び／又は可溶性過酸化物が電解質溶液中に存在しなけれ

ば210ボルトを上回る、

(B)マグネシウム材料上に有意な程度のスパーク発生を与える、又は陽極及び／又はプラズマ放電としてのその陽極酸化表面がマグ

ネシウム材料上に有意な程度のスパーク発生を与えることなく他にあり得るよりも高い、又はその陽極酸化表面及び／又はプラズマ放電が電解質陽極中に存在するアンモニア及び／又はアミンについてではない、各場合を下回る、電圧限界までである。

好ましくは、そのアミンは、アンモニアガス又は揮発性アミン成分のアルカリ性溶液中に存在することができる。

好ましくは、その電解質溶液は、リン酸イオンの少なくとも1種の源を含む。

好ましくは、リン酸イオンの源が存在し、随意のアルミネートやフッ化物イオンは存在しない。

好ましくは、陽極酸化は、電解質溶液が50℃を下回るときに行う。

好ましくは、電圧限界は、(A)(1)の場合は300ボルトを上回って600ボルトを下回り、(A)(2)の場合は280ボルトを上回って550ボルトを下回る。

好ましくは、水系電解質溶液は少なくとも3重量%のアンモニアを含む（アンモニアガスに換算したとき）。

好ましくは、水系電解質溶液は少なくとも5重量%を上回るアンモニアを含む（アンモニアガスに換算したとき）。

好ましくは、リン酸イオンの少なくとも1種の源は、リン酸、可溶性リン酸塩、及び可溶性リン酸アンモニウムの群から選択される。

好ましくは、リン酸イオンは、リン酸を浴に添加し、それによって加水分解により種々のリン酸アニオンを生成させることによって得られる。

好ましくは、リン酸イオンの源は0.01～0.2モルの範囲で

存在する。

好ましくは、リン酸イオンの源は約0.05～0.15モルの範囲で存在する。

。

所望により、過酸化水素又は可溶性過酸化物が存在する。

所望により、電解質溶液は、アルミネート、シリケート、ボレート、フッ化物、リン酸塩、シトレート、及びフェノールの群の少なくとも1種をさらに含む。

好ましくは、クロム(III)とクロム(VI)の有意な存在を含まない。

好ましくは、電解質溶液は、加水分解によって水酸イオンを生じるアルカリ塩を含まない。

さらにもう1つの局面において、本発明は、マグネシウムを主成分とする材料（即ち、マグネシウム又はマグネシウム合金）を陽極酸化する方法であり、本方法は、

電解質溶液を提供し、

ここで、電解質は、7を上回るpHを有し、

(a)(1)アンモニアとアミン又は(2)アミン、及び

(b)(1)リン酸イオンの少なくとも1種の源、及び／又は(2)アルミネートアニオンの少なくとも1種の源とフッ化物イオンの少なくとも1種の源、を水の中に含み又はからなり、

その溶液に陰極を提供し、

その溶液中にマグネシウムを主成分とする材料を陽極として配置し、そして

その陽極を通して陽極と陰極の間に電流を通し、その材料の上に陽極酸化された表面を生成させ、

ここで、その電解質溶液中のそのアンモニウム及び／又はアミン

は、陽極酸化表面層の部分的溶融又は融解を生じさせる陽極酸化プロセス中のスパーク及び／又はプラズマ放電を避けるのに十分な量で提供され、

ここで、その電解質溶液は水と0.1～0.2モルの範囲で与えられるリン酸イオンの源を含み又はからなり、

ここで、そのリン酸イオンの源は、リン酸と可溶性リン酸塩の群（例えば、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素アンモニウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素ニアンモニウム）から選択される。

好ましくは、そのアンモニアは、ガスに換算したときに電解質溶液の少なくとも

も1重量%である。

好ましくは、マグネシウム又はマグネシウム合金は、請求の範囲のいずれかの方法によって陽極酸化される。

好ましくは、そのマグネシウム含有物品は、50重量%以上のマグネシウムを含む。

さらにもう1つの局面において、本発明は、電解質溶液、陰極、陽極としてのマグネシウム又はマグネシウム合金材料の陽極酸化系を動作させることを含む又ははからなるマグネシウム又はマグネシウム合金の陽極酸化法であり、

ここで、電解質溶液は、

(1) 1種のアミン又は複数種のアミン、又は

(2)(a) 1種のアミン又は複数種のアミンと(b)溶液中のアンモニアを含み、溶液中のアミンとアンモニアの導入を除く電氣的インプット条件において、密着した陽極酸化コーティングを生じない（いわゆる「スパーク」その他による）。

本願で言うガスとしての重量%(w/v%)のアンモニアの存在は、酸成分による中和後である。

次に、本発明の好ましい態様を、図面を参照しながら説明するが、図1は、本発明の態様による陽極酸化浴の概略図を示す。

好ましい態様の詳細な説明

WO96/28591に開示されたマグネシウム含有材料（マグネシウム自身又はその合金）の陽極酸化法を、本発明者はさらに検討した。このプロセスは、実質的に純粋なマグネシウムサンプルと同時にダイカストに使用される通常のマグネシウム合金であるAZ91やAM60のようなマグネシウム合金にも有用なことが見出されている。

WO96/28591のプロセスと本発明のプロセスは、溶液2を入れた浴1を使用し、その中にマグネシウム含有材料3が少なくとも部分的に浸されることができる。

電極3と4が、浴1と溶液2の中に設けられ、溶液2は電解質溶液である。

ケーブル5と6のような適切な接続が、電極3と4から電源7に設けられる。

溶液2は、適切な濃度までアンモニアを含められる。電解質溶液2の中のアンモニアの濃度は種々であることができる。ここで、1～33重量%の適切な範囲がアンモニア（ガスに換算）にとって望ましい。

WO96/28591に開示のように、アンモニア濃度が1重量%未満の溶液は、スパークを生じ易く、コーティング形成法は、陽極酸化の従来法に類似のスパーク発生によってよりコーティングを形成し易い。アンモニアの33%最大濃度が上限として作用する。

本発明者は、アンモニア濃度は5～10重量%、より好ましくは5～7重量%の範囲で適切に作用することを見出した。

本発明者は、電圧が約220～250直流ボルトの範囲で、電源7から電解質溶液2の中に浸した電極3と4まで適切な接続（例えば、ケーブル5と6）を通して電流が流れることを見出した。Bartonプロセスの前の従来技術の陽極酸化プロセスは、50～150直流ボルトで生じ、従って、所望レベルを下回るアンモニア濃度の低下は、プロセスの間にスパークを許容し易く、本発明によるコーティングを形成するのに適切なレベルに電圧が達することができる前に、アルカリ水酸化物の陽極酸化プロセスの特性を取得し易いことに注意すべきである。その他の態様は、約170～350直流ボルトの範囲内でプロセスが動作することを許容することができる。

この態様のようなプロセスにおいて、スパークの発生はいくつかの理由によって生じることがある。アンモニアは一般にスパークを抑制する作用をするが、浴中の塩の濃度がある作用を有する。アンモニアが過度に少なくなると、スパークが発生し得る。リン酸塩の濃度が大きく増加すると、コーティングが完全に生成したとしても、電圧がその電圧まで高くなる前に、スパークがより高い電圧で生じることがある。

さらなる態様において、過酸化物が電解質溶液に添加されることができる。過酸化物の添加は、スパークの発生なしにコーティングが生成する電圧を下げることで観察された。例えば、5重量%のアンモニア（ガスに換算）、0.05モルのリン酸水素ナトリウムアンモニウム、及び0.1モルの過酸化ナトリウムマグ

ネシウム過酸化水素の溶液は、過酸化物が存在しないときに生じる300直流ボルトコーティングによく似たコーティングを210直流ボルトで形成する。これは、より低い動作電圧が望まれる条件下では有益である。

また、過酸化物のレベルを0.05モルまで下げると、過酸化物を含まない例とでコーティングに有意な差異は生じないことが観察されている。また、過酸化物を0.2モルまで増加すると、損傷性スパークの発生により、妥当なコーティングが生成するのを妨げることが観察された。

この基準から、過酸化物が約0.1モル添加されるさらに好ましい態様において、所望により、低めの動作電圧が可能になる。

電解質溶液2に電流を印加すると、溶液2の中に浸された材料3の部分8の上の陽極を形成する材料3の上にコーティングが生成する。このプロセス自体は、かなりの程度で自己終止性であり、陽極酸化浴1によって引き込まれた電流は、部分8の上のコーティングの厚みが増すと低下する。この仕方において、陽極酸化浴1の中の陽極としての物品3の配置は、コーティングが生成するまで電流を引き込む傾向があり、電解質溶液2から材料3の中のマグネシウムを実質的に孤立させるのに十分なコーティングが存在したとき、電流は低下し、コーティングが施されたことの指示として機能することができる。

最終的なコーティングとその外観を変化させるために、いろいろで添加剤を溶液2に添加することができる。例えば、ホスフェート化合物は、陽極酸化アルミニウムに似た仕上を与えるのに使用でき、0.01~0.2モルの範囲で与えられるホスフェート化合物が適切であることができると見出されている。一般に、0.01モル未満の濃度は、若干透明な仕上を与える傾向にある。0.2モルを上回る濃度は、最終製品の外観を再度変化させる不透明な仕上をもたらす。リン酸水素アンモニウムナトリウムのようなホスフェート化合物は、陽極酸化アンモニウムの外観に似た仕上を与えようとする場合、0.05~0.15モルの好ましい範囲が適切なが見

出されている。リン酸アンモニウムは特に有用であり、その他のアンモニウムリ



ン化合物も直接の代替となり得ることが分かっている。

リン酸アンモニウム化合物を用いた陽極酸化は、コーティングに有意な耐腐食性を与える。また、そのコーティングは、塗料その他の有機シーラーでさらにコーティングするのに適する。

本発明のもう1つの好ましい態様において、電解質溶液2は、リン酸二水素アンモニウム、又は代わりにあるいは付加的にリン酸水素二アンモニウムのような化合物を含むことができる。これらの化合物はいずれも、リン酸水素アンモニウムナトリウムのような化合物に比較して、陽極酸化プロセスにとって商業的な量で容易に入手可能である。

陽極酸化アルミニウムに似た仕上を与える代わりに添加剤は、ホスフェート化合物と同様な濃度のフッ化物やアルミネートを使用であることが見出されている。こうしたアルミン酸ナトリウムとフッ化ナトリウムのような化合物の一般的な濃度は、これらの化合物のそれぞれ0.05モルである。アルミン酸ナトリウムとフッ化ナトリウムの濃度が0.1モルまで高くなると、仕上は真珠色の仕上に変化する。このことは、それ自体は審美的に喜ばしいが、陽極酸化アルミニウムとは直接比較できず、従って、異なる材料から同じ製品の構成部分を製造してアルミニウムとマグネシウムの製品の仕上をマッチさせることができる点では望ましくない。

本プロセス自体は、マグネシウムプロセスの従来の陽極酸化に比較して、割合に低い電流で行われる。引き込み電流は、マグネシウム表面の1平方メートルあたり100アンペアのオーダーである。低い電流とスパークの発生がないことは、浴1の中の温度上昇を低下をもたらしながら、従来使用されたアルカリ水酸化物浴に比較し

て同等な厚みのコーティングを生成する。この浴の温度上昇の低下は、プロセスを実施するのに必要な冷却装置の顕著な削減をもたらす。

本発明の現状で好ましい態様は室温で行い、必須ではないが、40℃未満で陽極酸化プロセスを行うのが好ましい。

添加剤の選択として、ホスフェート添加剤及び／又はフッ化物添加剤が挙げら

れることに注意すべきである。ホスフェート添加剤の代わりにフッ化物添加剤が使用される場合、溶液の廃棄に関してより大きな問題を惹起する。フッ素化合物は、排液と廃棄物の最も厳しい環境規制のため、環境的にコストが高い。これに対し、ホスフェート化合物は、環境に対する害が比較的小さく、この理由だけでも好ましい。

また、添加剤はシーラントその他の化合物を含むことができ、アルミネート、シリケート、ホウ化物、フッ化物、ホスフェート、シトレート、フェノールのような従来の陽極酸化プロセスに使用された多くの添加剤が使用されることができる。

マグネシウム上に生成したコーティングは、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、及びプロセスに使用した特定の添加剤によるさらなる成分の混合コーティングであることができる。例えば、リン酸水素ナトリウムアンモニウムが提供される態様は、コーティング中にリン酸マグネシウムの成分をもたらす。また、フッ化物とアルミネート化合物が提供される態様は、仕上コーティングの中にフッ化マグネシウムとアルミン酸マグネシウムの存在をもたらすことができる。

また、溶液中のアンモニアの使用は、陽極酸化浴1の周りの領域に通気の使用を必要とすることがあると注意すべきである。

また、本発明のプロセスは、従来のアルカリ水酸化物溶液の使用

よりも若干速くコーティングを与える傾向にある。

アンモニアを単独で使用する最も好ましい電解質組成は、

アンモニアとして3.0～3.0モル（通常25%水溶液で作成される）

リン酸として0.1～0.2モル（あるいは、リン酸塩を使用してもよい）

、及び

発泡剤としてノニオン系発泡剤が1リットルあたり0.1mlである。

この浴は約11.6のpHを有する。

アンモニア濃度は、リン酸の添加の後3.0～3.3モルであり、このため、最初に浴に添加されるアンモニアはこれよりも若干高い。

発泡剤は、理想的には、アンモニアが大気に損失することを抑える作用を有す

る

このような組成で陽極酸化するのに最も好ましい電気化学的条件は、

(I)(1)直流電圧エンドポイントとして350～500V、所望の膜厚による、  
所望により

(2)(a)交流電圧のセットポイントとして0～40V、及び／又は

(2)(b)パルス電圧のセットポイントとして0～40V、及び

(II)バルクの直流電流密度として150～400アンペア/cm<sup>2</sup>

である。

温度は0～35℃である（最も好ましくは10～30℃）。

本発明は、アミンによるアンモニアの部分的又は完全な置換は、本発明で先に説明した条件の下でWO96/28591に開示のよ

うにプロセスを別途操作して行うことができると認識する。

メチルアミンやエチルアミンのような簡単なアミンは揮発性であり、置換基がより長い鎖又はより複雑なアミンを含むことが推奨される。適切なアミンは、少なくとも3.0モルのレベルまで水溶性でなければならず、アンモニアと同等な塩基性でなければならない（溶液中でヒドロキシルOH<sup>-</sup>イオンを生成できること）。使用可能なアミンのいくつかの例は、ジエチレントリアミンやエタノールアミンである。

上記のように、いろいろな陽極酸化電圧が使用でき、最も好ましくは250直流ボルトを上回り、付加的に印加される交流電圧が必要なこともある。

次に、本発明のいくつかの好ましい態様について例を参照して説明する。

#### 例1

AZ91Dマグネシウム板を0.2モルの四ホウ酸ナトリウムと0.07モルのピロリン酸ナトリウムを含む溶液中で予備洗浄した。次に、これを、4.9%アンモニア（NH<sub>3</sub>の重量として換算）と0.2モルのリン酸水素二アンモニウムを含む電解質中で400直流ボルトのピーク電圧と200アンペア/m<sup>2</sup>のバルク電流密度で陽極酸化した。400ボルトに達した後（わずか7分間で到達）電源を止め、9μmの陽極膜がサンプル上に観察された。合計のサイクル時間は

7分間であった。

#### 例2

AM50マグネシウム部材を350直流ボルトのエンドポイント電圧まで10アンペア/m<sup>2</sup>で陽極酸化した。電解質組成は3%

アンモニア（アンモニアガスの重量に換算）と0.2モルのリン酸水素二アンモニウムであった。この部材は、陽極酸化の前に洗浄したが、その他の前処理は行わなかった。エンドポイント電圧に達した後、サンプルへの給電を維持し、350直流ボルトで約10分間維持した。サンプルを洗浄すると、約17μmの陽極膜を有することが見られた。

#### 例3

AZ91Dマグネシウム板を8%の濃度のアンモニア（アンモニアガスの重量に換算）と0.1モルのリン酸を含む電解質中で陽極酸化した。このサンプルを、0.2モルの四ホウ酸ナトリウムと0.07モルのピロリン酸ナトリウムを含む浴中で5分間予備洗浄し、次いで陽極酸化の前に35%フッ化水素酸（体積%）を含む浴中で活性化した。定格465ボルトの直流電源を用いて200アンペア/m<sup>2</sup>を5分間維持し、陽極酸化を行った。21.8μmのコーティングが得られた。陽極酸化サイクルは合計で26分間を要した。

#### 例4

AZ91Dマグネシウム板を5%のアンモニア（アンモニアガスの重量に換算）、0.1モルのリン酸、及び0.03モルの過酸化水素を含む電解質中で陽極酸化した。この板を上記の例3と同様にして予備洗浄し、上記の例3と同様に活性化した。次いで、385ボルトに達する直流電圧と52ボルトに達する交流電圧の電源を用いて陽極酸化した。直流電流密度は280アンペア/m<sup>2</sup>で、一方、交流電流密度はピークで90アンペア/m<sup>2</sup>であった。直流エンドポイント電圧を5分間維持し、サンプルを1.0モルのリ

ン酸二水素ナトリウムを含む浴中で2分間予備処理した。陽極酸化サイクルは合計で15分間の時間を要した。

## 例5

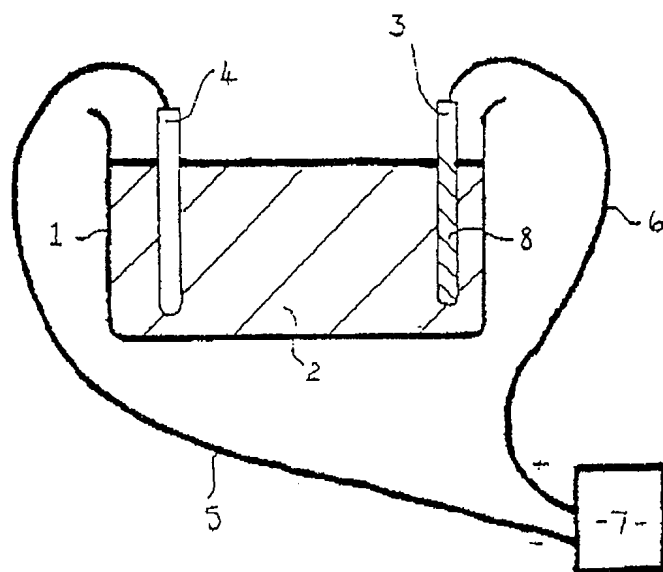
AZ91Dテスト板を、上記の例3と同様にして0.2モルの四ホウ酸ナトリウムと0.07モルのピロリン酸ナトリウムを含む浴中で予備洗浄した。2.5%のアンモニア（アンモニアガスに換算）と0.5モルのジエチレントリアミン（DEA）、及び0.1モルのリン酸を含む電解質中で、定格360ボルトの陽極酸化し、5分間にわたってそれを維持した。電流密度は200アンペア/m<sup>2</sup>であった。この板は28.2μmの陽極コーティングを有することが観察された。合計のサイクル時間は陽極酸化プロセスについて21分間であった。

## 例6

AZ91Dテスト板を、例3に記載した混合物中で予備洗浄した（活性化していない）。次いで、19.8重量%のモルエタノールアミンと0.2モルのリン酸二水素ナトリウムを含む溶液中で定格350ボルトの直流電源で陽極酸化し、それを5分間維持した。電流密度は200アンペア/m<sup>2</sup>であった。この板は20.2μmの陽極コーティングを有することが観察された。合計のサイクル時間は陽極酸化プロセスについて16分30秒間であった。

上記の例において、プロセス時間は陽極酸化時間を表し、説明した予備洗浄や活性化、陽極酸化の後処理は含まない。

【図1】

FIG. 1.

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】平成10年12月18日(1998.12.18)

【補正内容】

請求の範囲

1. マグネシウム又はマグネシウム合金を陽極として電解質の中に浸し、  
その電解質の中に陰極を提供し、  
その電解質の中に電流を通す、  
ことを含み又はからなりマグネシウム又はマグネシウム合金の陽極酸化法であ  
って、  
その電解質は、7を上回るpHを有し、水の中に  
(1)アンモニア若しくはアミン又はこれら2つの混合物、及び  
(2)リン酸又は水溶性リン酸塩、  
(但し、アミン又はリン酸の少なくとも一方が存在する)  
を含む又はからなる、マグネシウム又はマグネシウム合金の陽極酸化方法。
2. アンモニアが0.4～12モルの濃度で存在する請求項1に記載の方法。
3. (2)がリン酸として提供され、そのリン酸が0.05～0.2モルの範囲  
で提供される請求項1又は2に記載の方法。
4. その電解質が発泡剤を含む請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。
5. その電解質が水溶性過酸化物を含む請求項1～4のいずれか1項に記載の  
方法。
6. 工程(1)でアミンを単独で使用し、又は工程(1)でアンモニアと併用し、そ  
のアミンは、5を上回るpKaを有する水溶性の第1、第2又は第3アミンであ  
る請求項1に記載の方法。
7. そのアミンが9を上回るpKaを有する請求項1～6のいずれか1項に記  
載の方法。
8. マグネシウム又はマグネシウム合金物品が、陽極酸化の前に予備処理工程  
によって洗浄される請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。
9. 予備処理工程が、

(A)四ホウ酸ナトリウムとピロリン酸ナトリウムの混合物の70～90℃の溶液におよそ少なくとも5分間にわたってその物品を浸す、

(B)外界温度の35体積%フッ化水素酸におよそ少なくとも1分間にわたってその物品を浸す、又は

(C)35重量%のフッ化水素酸と68重量%の硝酸の1：1混合物におよそ少なくとも1分間にわたってその物品を浸す、  
の少なくとも1つの工程を含む請求項8に記載の方法。

10. その材料が、

(I)(a)(i)300ボルト以上の直流電圧（電解質がアンモニアを含んでアミンを含まない場合）、又は

(2)250ボルト以上の直流電圧（電解質がアミンもしくはアンモニアとアミンを含む場合）、及び

(b)所望により、

(1)通常0～40ボルト、場合によりそれ以上の交流電圧、

(2)通常0～40ボルト、場合によりそれ以上のパルス電圧（方形波状）、  
及び

(II)50～1000アンペア/m<sup>2</sup>の電流密度、  
の特性を有する電流を用いて陽極酸化される、請求項1～9のいずれか1項に記載の方法。

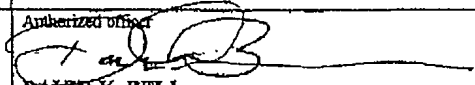


## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/NZ 98/00040

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
Int Cl <sup>6</sup> : C23C 022/84		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC6: C23C 022/84, C25D 011/30, 011/00, 011/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) DERWENT: IPC6 AS ABOVE + MAGNESIUM + MG		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4978432 A (SCHMELING et al.) 18 December 1990 Whole document	1-2,6-11,28-31
X	WO 96/28591 A1 (INDUSTRIAL RESEARCH LTD) 19 September 1996 Whole document	1-31
A	US 4620904 A (KOZAK) 4 November 1986 Whole document	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 May 1998		Date of mailing of the international search report -2 JUN 1998
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200 WODEN ACT 2606 AUSTRALIA Facsimile No.: (02) 6285 3929		Authorized officer  DAVID K. BELL Telephone No.: (02) 6283 2109

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/NZ 98/06040

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5264113 A (BARTAK et al.) 23 November 1993 Whole document	
A	US 4551211 A (KOBAYASHI et al.) 5 November 1985 Whole document	

International Application No.  
**PCT/NZ 98/00040**

Patent Document Cited In Search Report				Patent Family Member			
US	4978432	DE	3808609	EP	333048	JP	1301888
WO	9628591	AU	48926/96	CA	2215352	EP	815294
		NO	974219				
US	5264113	AU	36607/93	CN	1069083	WO	9418362
		US	5266412	EP	688370		
US	4551211	DE	3426666	JP	60024398	JP	62053596
		JP	60039198				
US	4620904	AU	65436/86	EP	243473	WO	8702716
		CN	86108405	NO	953131		
END OF ANNEX							

## フロントページの続き

(31)優先権主張番号 328719

(32)優先日 平成9年9月11日(1997. 9. 11)

(33)優先権主張国 ニュー・ジーランド(NZ)

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW

(72)発明者 ヘンシャウ, ジョフリー スティーブン  
ニュージーランド国, オークランド, レミ  
ュエラ, ビクトリア アベニュー 3/153

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第4区分

【発行日】平成17年11月10日(2005.11.10)

【公表番号】特表2002-515092(P2002-515092A)

【公表日】平成14年5月21日(2002.5.21)

【出願番号】特願平10-543262

【国際特許分類第7版】

C 2 5 D 11/30

【F I】

C 2 5 D 11/30

【手続補正書】

【提出日】平成17年3月18日(2005.3.18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】補正の内容のとおり

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 手 続 補 正 書

平成17年3月18日

特許庁長官 小 川 洋 殿

## 1. 事件の表示

平成10年特許願第543262号

## 2. 補正をする者

名称 マグネシウム テクノロジー リミティド

## 3. 代 理 人

住所 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル

青和特許法律事務所 電話 03-5470-1900

氏名 弁理士(7751) 石 田 敬



## 4. 補正対象書類名

明細書及び請求の範囲

## 5. 補正対象項目名

明細書及び請求の範囲

## 6. 補正の内容

a) 明細書第3頁第14行目～第17頁最終行に「発明の要旨…含まない。」とあるのを

『発明の要旨

1つの態様において、本発明は、マグネシウム又はマグネシウム合金を陽極酸化する方法であり、本方法は、

そのマグネシウム含有材料を陽極として電解質の中に浸し、



その電解質の中に陰極を提供し、

その電解質の中に電流を通す、

ことを含み又はからなり、

ここで、その電解質は、7を上回るpHを有し、水の中に

(1) アンモニア又はアミン、又はこれら2つの混合物(好ましくは、アンモニアは0.4~12モル濃度の範囲の実質的な濃度で存在する)及び

(2) リン酸又は水溶性リン酸塩

を含む又はからなる。

好ましくは、そのリン酸又はリン酸塩は0.05~0.2モル濃度の範囲で提供される。好ましくは、その電解質は発泡剤を含む。

所望により、その電解質は水溶性の過酸化物を含む。

好ましくは、工程(1)でアミンを単独で使用し、又は工程(1)のアンモニアを部分的に置換し、そのアミンは、5を上回るpKaを有する水溶性の第1、第2又は第3アミンである。

好ましくは、そのアミンと9を上回るpKaを有する。

好ましくは、マグネシウム又はマグネシウム合金物品は、陽極酸化の前に予備処理工程によって洗浄される。

好ましくは、予備処理工程は、

(A) 四ホウ酸ナトリウムとピロリン酸ナトリウムの混合物の70~90℃の溶液におよそ少なくとも5分間にわたってその物品を浸す、

(B) 外界温度の35%(v/v)フッ化水素酸におよそ少なくとも1分間にわたってその物品を浸す、又は

(C) 35%(w/w)のフッ化水素酸と68%(w/v)の硝酸の1:1混合物におよそ少なくとも1分間にわたってその物品を浸す、

の少なくとも1つを含む。

好ましくは、その材料は、

(I)(a)(1) 300ボルト以上の(とりわけ350ボルトを上回る)直流電圧。(電解質がアンモニアを含んでアミンを含まない場合)、又は

(2) 250ボルト以上の直流電圧(電解質がアミンもしくはアンモニアとア

ミンを含む場合)、及び

(b) 所望により、

(1) 通常0～40ボルト、場合によりそれ以上の交流電圧、及び／又は

(2) 通常0～40ボルト、場合によりそれ以上のパルス電圧（方形波状）、

及び

(II) 50～1000アンペア/ $\text{m}^2$  の電流密度、

の特性を有する電流を用いて陽極酸化される。

好ましくは、電流密度は200～350アンペア/ $\text{m}^2$  である。

もう1つの態様において、本発明は、マグネシウム又はマグネシウム合金（以降は「マグネシウム材料」と称する）を陽極酸化する方法であり、本方法は、

電解質溶液を提供し、

その溶液中に陰極を提供し、

その溶液中に陽極としてマグネシウムを主成分とする材料を配置し、そして

その溶液を通して陽極と陰極の間に電流を通し、陽極酸化された表面を形成する、

ことを含む又はからなり、

ここで、その電解質は、7を上回るpHを有し、

(a)(1) アンモニアとアミン又は(2)アミン、及び

(b)(1) リン酸イオンの少なくとも1種の源、及び／又は(2) アルミネートアニオンの少なくとも1種の源とフッ化物イオンの少なくとも1種の源、  
を水の中に含み又はからなり、

ここで、陽極酸化の間に印加される電流は、

(A)(1) 過酸化水素及び／又は可溶性過酸化物が電解質溶液中に存在しなければ220ボルトを上回る、

(2) 過酸化水素及び／又は可溶性過酸化物が電解質溶液中に存在しなければ210ボルトを上回る、

(B)陽極としてのマグネシウム材料又はその陽極酸化表面でのスパーク発生及び／又はプラズマ放電を実質的な程度に与える電圧より低い、電解質溶液中にアンモニア及び／又はアミンが存在しないとした場合にマグネシウム材料又はそ



の陽極酸化表面でのスパーク発生及び／又はプラズマ放電を実質的な程度に与えることなく可能である電圧よりも高い、電圧限界までである。

好ましくは、そのアミンは、アルカリ性溶液中でアンモニアガス又は揮発性アミン成分を放出することができる。

好ましくは、その電解質溶液は、リン酸イオンの少なくとも1種の源を含む。

好ましくは、リン酸イオンの源が存在し、随意のアルミネートやフッ化物イオンは存在しない。

好ましくは、陽極酸化は、電解質溶液が50℃を下回るときに行う。

好ましくは、電圧限界は、(A)(1)の場合は300ボルトを上回って600ボルトを下回り、(A)(2)の場合は280ボルトを上回って550ボルトを下回る。

好ましくは、水系電解質溶液は少なくとも3% (w/v) のアンモニアを含む（アンモニアガスに換算したとき）。

好ましくは、水系電解質溶液は少なくとも5% (w/v) を上回るアンモニアを含む（アンモニアガスに換算したとき）。

好ましくは、リン酸イオンの少なくとも1種の源は、リン酸、可溶性リン酸塩、及び可溶性リン酸アンモニウムの群から選択される。

好ましくは、リン酸イオンは、リン酸を浴に添加し、それによって加水分解により種々のリン酸アニオンを生成させることによって得られる。

好ましくは、リン酸イオンの源は0.01～0.2モル濃度の範囲で存在する。

好ましくは、リン酸イオンの源は約0.05～0.15モル濃度の範囲で存在する。

所望により、過酸化水素又は可溶性過酸化物が存在する。

所望により、電解質溶液は、アルミネート、シリケート、ボレート、フッ化物、リン酸塩、シトレート、及びフェノールの群の少なくとも1種をさらに含む。

好ましくは、電解質溶液はクロム(III)とクロム(VI)とを実質的に含まない。

好ましくは、電解質溶液は、加水分解によって水酸化物イオンを生じるアルカリ塩を含まない。

さらにもう1つの態様において、本発明は、マグネシウムを主成分とする材料（即ち、マグネシウム又はマグネシウム合金）を陽極酸化する方法であり、本方法は、

電解質溶液を提供し、

ここで、電解質は、7を上回るpHを有し、

(a)(1) アンモニアとアミン又は(2)アミン、及び

(b)(1) リン酸イオンの少なくとも1種の源、及び／又は(2) アルミネートアニオンの少なくとも1種の源とフッ化物イオンの少なくとも1種の源、を水の中に含み又はからなり、

その溶液に陰極を提供し、

その溶液中にマグネシウムを主成分とする材料を陽極として配置し、そしてその溶液を通して陽極と陰極の間に電流を通し、その材料の上に陽極酸化された表面を生成させ、

ここで、その電解質溶液中のそのアンモニウム及び／又はアミンは、陽極酸化表面層の部分的溶解又は融解を生じさせる、陽極酸化プロセス中のスパーク及び／又はプラズマ放電を避けるのに十分な量で提供され、

ここで、その電解質溶液は水と0.1～0.2モル濃度の範囲で与えられるリン酸イオンの源を含み又はからなり、

ここで、そのリン酸イオンの源は、リン酸と可溶性リン酸塩の群（例えば、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素アンモニウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二アンモニウム）から選択される。

好ましくは、そのアンモニアは、ガスに換算したときに電解質溶液の少なくとも1% (w/v) である。

好ましくは、マグネシウム又はマグネシウム合金は、請求の範囲のいずれかの方法によって陽極酸化される。

好ましくは、そのマグネシウム含有物品は、50重量%以上のマグネシウムを含む。

さらにもう1つの態様において、本発明は、電解質溶液、陰極、陽極としてのマグネシウム又はマグネシウム合金材料の陽極酸化系を動作させることを含む又

はからなるマグネシウム又はマグネシウム合金の陽極酸化法であり、

ここで、電解質溶液は、アミンと溶液中のアンモニアを導入しなければ密着した陽極酸化コーティングを生じない（いわゆる「スパーク」その他による）電気的インプット条件において、

(1) 1種のアミン又は複数種のアミン、又は

(2) (a) 1種のアミン又は複数種のアミンと (b) 溶液中のアンモニアを含む。

本願で言うガスとしての% (w/v) のアンモニアの存在は、酸成分による中和後である。

次に、本発明の好ましい態様を、図面を参照しながら説明するが、図1は、本発明の態様による陽極酸化浴の概略図を示す。

#### 好ましい態様の詳細な説明

WO 96/28591に開示されたマグネシウム含有材料（マグネシウム自身又はその合金）の陽極酸化法を、本発明者はさらに検討した。このプロセスは、実質的に純粋なマグネシウムサンプルやキャスティングに使用される通常のマグネシウム合金であるAZ 91やAM60のようなマグネシウム合金にも有用なことが見出されている。

WO 96/28591のプロセスと本発明のプロセスは、溶液2を入れた浴1を使用し、その中にマグネシウム含有材料3が少なくとも部分的に浸されることができる。

電極3と4が、浴1と溶液2の中に設けられ、溶液2は電解質溶液である。

ケーブル5と6のような適切な接続が、電極3と4から電源7に設けられる。

溶液2は、適切な濃度までアンモニアを含められる。電解質溶液2の中のアンモニアの濃度は種々であることができる。ここで、1～33% (w/v) の適切な範囲がアンモニア（ガスに換算）にとって望ましい。

WO 96/28591に開示のように、アンモニア濃度が1% (w/v) 未満の溶液は、スパークを生じ易く、コーティング形成法は、陽極酸化の従来法に類似のスパーク発生によってよりコーティングを形成し易い。アンモニアの33%最大濃度が上限として作用する。

本発明者は、アンモニア濃度は5～10% (w/v)、より好ましくは5～7% (w/v) の範囲で適切に作用することを見出した。

本発明者は、電圧が約220～250直流ボルトの範囲で、電源7から電解質溶液2の中に浸した電極3と4まで適切な接続（例えば、ケーブル5と6）を通して電流が流れる場合が最良であることを見出した。Bartonプロセスの前の従来技術の陽極酸化プロセスは、50～150直流ボルトで生じ、従って、所望レベルを下回るアンモニア濃度の低下は、プロセスの間にスパークを生じさせ易く、本発明によるコーティングを形成するのに適切なレベルに電圧が達することができる前に、アルカリ水酸化物の陽極酸化プロセスの特性を取得し易いことに注意すべきである。その他の態様は、約170～350直流ボルトの範囲内でプロセスが動作することを許容することができる。

この態様のようなプロセスにおいて、スパークの発生はいくつかの理由によって生じることがある。アンモニアは一般にスパークを抑制する作用をするが、浴中の塩の濃度がある作用を有する。アンモニアが過度に少なくなると、スパークが発生し得る。リン酸塩の濃度が大きく増加すると、コーティングが完全に生成したとしても、電圧がその電圧まで高くなる前に、スパークがより高い電圧で生じることがある。

さらなる態様において、過酸化物が電解質溶液に添加されることができる。過酸化物の添加は、スパークの発生なしにコーティングが生成する電圧を下げることで観察された。例えば、5% (w/v) のアンモニア（ガスに換算）、0.05 Mのリン酸水素ナトリウムアンモニウム、及び0.1 Mの過酸化ナトリウム又は過酸化水素の溶液は、過酸化物が存在しないときに生じる300直流ボルトコーティングによく似たコーティングを210直流ボルトで形成する。これは、より低い動作電圧が望まれる条件下では有益であることができる。

また、過酸化物のレベルを0.05 Mまで下げると、過酸化物を含まない例とでコーティングに有意な差異は生じないことが観察されている。また、過酸化物を0.2 Mまで増加すると、損傷性スパークの発生により、妥当なコーティングが生成するのを妨げることが観察された。

この基準から、過酸化物が約0.1 M添加されるさらに好ましい態様において

、所望により、低めの動作電圧が可能になる。

電解質溶液 2 に電流を印加すると、溶液 2 の中に浸された材料 3 の部分 8 の上に陽極を形成する材料 3 の上にコーティングが生成する。このプロセス自体は、かなりの程度で自己終止性であり、陽極酸化浴 1 によって引き込まれた電流は、部分 8 の上のコーティングの厚みが増すと低下する。この仕方において、陽極酸化浴 1 の中の陽極としての物品 3 の配置は、コーティングが生成するまで電流を引き込む傾向があり、電解質溶液 2 から材料 3 中のマグネシウムを実質的に孤立させるのに十分なコーティングが存在したとき、電流は低下し、コーティングが施されたことの指示として機能することができる。

最終的なコーティングとその外観を変化させるために、いろいろな添加剤を溶液 2 に添加することができる。例えば、ホスフェート化合物は、陽極酸化アルミニウムに似た仕上を与えるのに使用でき、0.01~0.2 モル濃度の範囲で与えられるホスフェート化合物が適切であることができると見出されている。一般に、0.01 モル濃度未満の濃度は、若干透明な仕上を与える傾向にある。0.2 モル濃度を上回る濃度は、最終製品の外観を再度変化させる不透明な仕上をもたらす。リン酸水素アンモニウムナトリウムのようなホスフェート化合物は、陽極酸化アンモニウムの外観に似た仕上を与えようとする場合、0.05~0.15 モル濃度の好ましい範囲が適切なことを見出されている。リン酸アンモニウムは特に有用であり、その他のアンモニウムリン化合物も直接の代替となり得ることが分かっている。

リン酸アンモニウム化合物を用いた陽極酸化は、コーティングに有意な耐腐食性を与える。また、そのコーティングは、塗料その他の有機シーラーでさらにコーティングするのに適する。

本発明のもう 1 つの好ましい態様において、電解質溶液 2 は、リン酸二水素アンモニウム、又は代わりにあるいは追加的にリン酸水素二アンモニウムのような化合物を含むことができる。これらの化合物はいずれも、リン酸水素アンモニウムナトリウムのような化合物に比較して、陽極酸化プロセスにとって商業的な量で容易に入手可能である。

陽極酸化アルミニウムに似た仕上を与える代わりの添加剤は、ホスフェート化

化合物と同様な濃度のフッ化物やアルミネートを使用であることが見出されている。こうしたアルミン酸ナトリウムとフッ化ナトリウムのような化合物の一般的な濃度は、これらの化合物のそれぞれ0.05モル濃度である。アルミン酸ナトリウムとフッ化ナトリウムの濃度が0.1モル濃度まで高くなると、仕上は真珠色の仕上に変化する。このことは、それ自体は審美的に喜ばしいが、陽極酸化アルミニウムとは直接比較できず、従って、異なる材料から同じ製品の構成部分を製造してアルミニウムとマグネシウムの製品の仕上をマッチさせたい場合には適さないことがある。

本プロセス自体は、マグネシウムプロセスの従来の陽極酸化に比較して、割合に低い電流で行われる。引き込み電流は、マグネシウム表面の1平方メートルあたり100アンペアのオーダーである。低い電流とスパークの発生がないことは、浴1の中の温度上昇を低下をもたらしながら、従来使用されたアルカリ水酸化物浴に比較して同等な厚みのコーティングを生成する。この浴の温度上昇の低下は、プロセスを実施するのに必要な冷却装置の顕著な削減をもたらす。

本発明の現状で好ましい態様は室温で行い、必須ではないが、40℃未満で陽極酸化プロセスを行うのが好ましい。

添加剤の選択として、ホスフェート添加剤及び／又はフッ化物添加剤が挙げられることに注意すべきである。ホスフェート添加剤の代わりにフッ化物添加剤が使用される場合、溶液の廃棄に関してより大きな問題を惹起する。フッ素化合物は、排液と廃棄物の最も厳しい環境規制のため、環境的にコストが高い。これに対し、ホスフェート化合物は、環境に対する害が比較的小さく、この理由だけでも好ましい。

また、添加剤はシーラントその他の化合物を含むことができ、アルミネート、シリケート、ホウ化物、フッ化物、ホスフェート、シトレート、フェノールのような従来の陽極酸化プロセスに使用された多くの添加剤が使用されることができる。

マグネシウム上に生成したコーティングは、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、及びプロセスに使用した特定の添加剤によるさらなる成分の混合コーティングであることができる。例えば、リン酸水素ナトリウムアンモニウムが提供

される態様は、コーティング中にリン酸マグネシウムの成分をもたらす。また、フッ化物とアルミネート化合物が提供される態様は、仕上コーティングの中にフッ化マグネシウムとアルミン酸マグネシウムの存在をもたらすことができる。

また、溶液中のアンモニアの使用は、陽極酸化浴 1 の周りの領域に通気の使用を必要とすることがあると注意すべきである。

また、本発明のプロセスは、従来のアルカリ水酸化物溶液の使用よりも若干速くコーティングを与える傾向にある。

アンモニアを単独で使用する最も好ましい電解質組成は、

アンモニアとして 3.0 ~ 3.0 モル濃度\* (通常 25 % 水溶液で作成される)

リン酸として 0.1 ~ 0.2 モル濃度 (あるいは、リン酸塩を使用してもよい)、及び

発泡剤としてノニオン系発泡剤が 1 リットルあたり 0.1 ml である。

この浴は約 11.6 の pH を有する。

\*アンモニア濃度は、リン酸の添加の後 3.0 ~ 3.3 モル濃度であり、このため、最初に浴に添加されるアンモニアはこれよりも若干高い。

発泡剤は、理想的には、アンモニアが大気に損失することを抑える作用を有する。

このような組成で陽極酸化するのに最も好ましい電気化学的条件は、

(I)(1) 所望の膜厚により、直流電圧エンドポイントとして 350 ~ 500 V、  
所望により

(2)(a) 交流電圧のセットポイントとして 0 ~ 40 V、及び/又は

(2)(b) パルス電圧のセットポイントとして 0 ~ 40 V、及び

(II) バルクの直流電流密度として 150 ~ 400 アンペア/cm<sup>2</sup>

である。

温度は 0 ~ 35°C である (最も好ましくは 10 ~ 30°C)。

本発明は、アミンによるアンモニアの部分的又は完全な置換は、本発明で先に説明した条件の下で WO 96/28591 に開示のようにプロセスを別途操作して行うことができると認識する。

メチルアミンやエチルアミンのような簡単なアミンは揮発性であり、置換基がより長い鎖又はより複雑なアミンを含むことが推奨される。適切なアミンは、少なくとも3.0モル濃度のレベルまで水溶性でなければならず、アンモニアと同等な塩基性でなければならない（溶液中でヒドロキシル $\text{OH}^-$ イオンを生成できること）。使用可能なアミンのいくつかの例は、ジエチレントリアミンやエタノールアミンである。

上記のように、いろいろな陽極酸化電圧が使用でき、最も好ましくは250直流ボルトを上回り、付加的に印加される交流電圧が必要なこともある。

次に、本発明のいくつかの好ましい態様について例を参照して説明する。

#### 例1

AZ91Dマグネシウム板を0.2モル濃度の四ホウ酸ナトリウムと0.07モル濃度のピロリン酸ナトリウムを含む溶液中で予備洗浄した。次に、これを、4.9%アンモニア（w/v  $\text{NH}_3$  として換算）と0.2モル濃度のリン酸水素二アンモニウムを含む電解質中で400直流ボルトのピーク電圧と200アンペア/ $\text{m}^2$ のバルク電流密度で陽極酸化した。400ボルトに達した後（わずか7分間で到達）電源を止め、9 $\mu\text{m}$ の陽極膜がサンプル上に観察された。合計のサイクル時間は7分間であった。

#### 例2

AM50マグネシウム部材を350直流ボルトのエンドポイント電圧まで100アンペア/ $\text{m}^2$ で陽極酸化した。電解質組成は3%アンモニア（w/v アンモニアガスとして換算）と0.2モル濃度のリン酸水素二アンモニウムであった。この部材は、陽極酸化の前に洗浄したが、その他の前処理は行わなかった。エンドポイント電圧に達した後、サンプルへの給電を維持し、350直流ボルトで約10分間維持した。サンプルを洗浄すると、約17 $\mu\text{m}$ の陽極膜を有することが見られた。サイクルは約30分であった。

#### 例3



AZ91Dマグネシウム板を8%の濃度のアンモニア (w/v アンモニアガスとして換算) と0.1モル濃度のリン酸を含む電解質中で陽極酸化した。このサンプルを、0.2モル濃度の四ホウ酸ナトリウムと0.07モル濃度のピロリン酸ナトリウムを含む浴中で5分間予備洗浄し、次いで陽極酸化の前に35%フッ化水素酸 (v/v) を含む浴中で活性化した。465ボルトに達する直流電源を用いて200アンペア/ $\text{m}^2$  を5分間維持し、陽極酸化を行った。21.8  $\mu\text{m}$  のコーティングが得られた。陽極酸化サイクルは合計で26分間を要した。

#### 例4

AZ91Dマグネシウム板を5%のアンモニア (w/v アンモニアガスとして換算)、0.1モル濃度のリン酸、及び0.03モル濃度の過酸化水素を含む電解質中で陽極酸化した。この板を上記の例3と同様にして予備洗浄し、上記の例3と同様にして活性化した。次いで、385ボルトに達する直流電圧と52ボルトに達する交流電圧の電源を用いて陽極酸化した。直流電流密度は280アンペア/ $\text{m}^2$  で、一方、交流電流密度はピークで90アンペア/ $\text{m}^2$  であった。直流エンドポイント電圧を5分間維持し、サンプルを1.0モル濃度のリン酸二水素ナトリウムを含む浴中で60℃で2分間予備処理した。サンプルは19.7  $\mu\text{m}$  の陽極コーティングを有することがわかった。陽極酸化サイクルは合計で15分間の時間を要した。

#### 例5

AZ91Dテスト板を、上記の例3と同様にして0.2モル濃度の四ホウ酸ナトリウムと0.07モル濃度のピロリン酸ナトリウムを含む浴中で予備洗浄した。2.5%のアンモニア (アンモニアガスに換算) と0.5モル濃度のジエチレントリアミン (DEA)、及び0.1モル濃度のリン酸を含む電解質中で、360ボルトに達する直流電圧で陽極酸化し、5分間にわたってそれを維持した。電流密度は200アンペア/ $\text{m}^2$  であった。この板は28.2  $\mu\text{m}$  の陽極コーティングを有することが観察された。合計のサイクル時間は陽極酸化プロセスについて21分間であった。

## 例 6

AZ91Dテスト板を、例3に記載しこ混合物中で予備洗浄した（活性化していない）。次いで、19.8% (w/v) のモルエタノールアミンと0.2モル濃度のリン酸二水素ナトリウムを含む溶液中で350ボルトに達する直流電源で陽極酸化し、それを5分間維持した。電流密度は200アンペア/m<sup>2</sup>であった。この板は20.2 μmの陽極コーティングを有することが観察された。合計のサイクル時間は陽極酸化プロセスについて16分30秒間であった。

上記の例において、記載したプロセス時間は陽極酸化時間を表し、予備洗浄や活性化、陽極酸化の後の処理は含まない。』と補正します。

b) 請求の範囲を別紙のとおり補正します。

## 7. 添付書類の目録

請求の範囲

1通

## 請求の範囲

1. マグネシウム又はマグネシウム合金の陽極酸化法であって、  
そのマグネシウム含有材料を陽極として電解質の中に浸し、  
その電解質の中に陰極を提供し、  
その電解質の中に電流を通す、  
ことを含み又ははからなり、  
その電解質は、7を上回るpHを有し、水の中に
  - (1) アンモニア若しくはアミン又はこれら2つの混合物、及び
  - (2) リン酸又は水溶性リン酸塩、(但し、アミン又はリン酸の少なくとも一方が存在する)  
を含む又ははからなる、マグネシウム又はマグネシウム合金の陽極酸化方法。
2. アンモニアが0.4～12モル濃度で存在する請求項1に記載の方法。
3. (2) がリン酸として提供され、そのリン酸が0.05～0.2モル濃度の範囲で提供される請求項1又は2に記載の方法。
4. その電解質が発泡剤を含む請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。
5. その電解質が水溶性過酸化物を含む請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。
6. 工程(1) でアミンを単独で使用し、又は工程(1) でアンモニアと併用し、そのアミンは、5を上回るpKaを有する水溶性の第1、第2又は第3アミンである請求項1に記載の方法。
7. そのアミンが9を上回るpKaを有する請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。
8. マグネシウム又はマグネシウム合金物品が、陽極酸化の前に予備処理工程によって洗浄される請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。
9. 予備処理工程が、
  - (A) 四ホウ酸ナトリウムとピロリン酸ナトリウムの混合物の70～90℃の溶液におよそ少なくとも5分間にわたってその物品を浸す、
  - (B) 外界温度の35% (v/v) フッ化水素酸におよそ少なくとも1分間にわたってその物品を浸す、又は

(C) 35% (w/w) のフッ化水素酸と 68% (w/v) の硝酸の 1 : 1 混合物におよそ少なくとも 1 分間にわたってその物品を浸す、

の少なくとも 1 つの工程を含む請求項 8 に記載の方法。

10. その材料が、

(I)(a)(1) 300 ボルト以上の直流電圧（電解質がアンモニアを含んでアミンを含まない場合）、又は

(2) 250 ボルト以上の直流電圧（電解質がアミンもしくはアンモニアとアミンを含む場合）、及び

(b) 所望により、

(1) 通常 0 ~ 40 ボルト、場合によりそれ以上の交流電圧、及び／又は

(2) 通常 0 ~ 40 ボルト、場合によりそれ以上のパルス電圧（方形波状）、及び

(II) 50 ~ 1000 アンペア / m<sup>2</sup> の電流密度、

の特性を有する電流を用いて陽極酸化される、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

11. 電流密度が 200 ~ 350 アンペア / m<sup>2</sup> である請求項 10 に記載の方法。

12. マグネシウム又はマグネシウム合金（以降は「マグネシウム材料」と称する）を陽極酸化する方法であって、

電解質溶液を提供し、

その溶液中に陰極を提供し、

その溶液中に陽極としてマグネシウムを主成分とする材料を配置し、そして

その溶液を通して陽極と陰極の間に電流を通し、陽極酸化された表面を形成する、

ことを含む又はからなり、

ここで、その電解質は、7 を上回る pH を有し、

(a)(1) アンモニアとアミン又は (2) アミン、及び

(b)(1) リン酸イオンの少なくとも 1 種の源、及び／又は (2) アルミネートアニオンの少なくとも 1 種の源とフッ化物イオンの少なくとも 1 種の源、

を水の中に含み又ははからなり、

ここで、陽極酸化の間に印加される電流は、

(A)(1) 過酸化水素及び／又は可溶性過酸化物が電解質溶液中に存在しなければ220ボルトを上回る、

(2) 過酸化水素及び／又は可溶性過酸化物が電解質溶液中に存在しなければ210ボルトを上回る、

(B)陽極としてのマグネシウム材料又はその陽極酸化表面でのスパーク発生及び／又はプラズマ放電を実質的な程度に与えるより低い、電解質溶液中にアンモニア及び／又はアミンが存在しないとした場合にマグネシウム材料又はその陽極酸化表面でのスパーク発生及び／又はプラズマ放電を実質的な程度に与えることなく可能であるよりも高い、

電圧限界までである、

マグネシウム材料の陽極酸化方法。

13. そのアミンが、アルカリ性溶液中でアンモニアガス又は揮発性アミン成分を放出することができる請求項12に記載の方法。

14. その電解質溶液が、リン酸イオンの少なくとも1種の源を含む請求項12又は13に記載の方法。

15. リン酸イオンの源が存在し、随意のアルミネートとフッ化物イオンが存在しない請求項14に記載の方法。

16. 陽極酸化が、電解質溶液が50℃を下回るときに行う請求項12に記載の方法。

17. 電圧限界が、(A)(1)の場合は300ボルトを上回って好ましくは600ボルトを下回り、(A)(2)の場合は280ボルトを上回って好ましくは550ボルトを下回る請求項12に記載の方法。

18. 水系電解質溶液が少なくとも3% (w/v) のアンモニアを含む（アンモニアガスに換算）請求項12に記載の方法。

19. 水系電解質溶液が少なくとも5% (w/v) 以上のアンモニアを含む（アンモニアガスに換算）請求項18に記載の方法。

20. リン酸イオンの少なくとも1種の源が、リン酸、可溶性リン酸塩、及び

可溶性リン酸アンモニウムの群から選択される請求項14に記載の方法。

21. リン酸イオンが、リン酸を浴に添加し、それによって加水分解により種々のリン酸アニオンを生成させることによって得られる請求項14に記載の方法。

22. リン酸イオンの源が0.01~0.2モル濃度の範囲で存在する請求項14に記載の方法。

23. リン酸イオンの源が約0.05~0.15モル濃度の範囲で存在する請求項14に記載の方法。

24. 過酸化水素又は可溶性過酸化物が存在する請求項12に記載の方法。

25. 電解質溶液が、アルミネート、シリケート、ボレート、フッ化物、ホスフェート、シトレート、及びフェノールの群の少なくとも1種をさらに含む請求項1に記載の方法。

26. 電解質溶液がクロム(III)とクロム(VI)とを実質的に含まない請求項12に記載の方法。

27. 電解質溶液が、加水分解によって水酸化物イオンを生じるアルカリ塩を含まない請求項12に記載の方法。

28. マグネシウムを主成分とする材料（即ち、マグネシウム又はマグネシウム合金）を陽極酸化する方法であって、

7を上回るpHを有する電解質溶液を提供し、その溶液は、

(a)(1) アンモニアとアミン又は(2)アミン、及び

(b)(1) リン酸イオンの少なくとも1種の源、及び/又は(2) アルミネートアニオンの少なくとも1種の源とフッ化物イオンの少なくとも1種の源、

を水の中に含み又はからなり、

その溶液に陰極を提供し、

その溶液中にマグネシウムを主成分とする材料を陽極として配置し、そして

その溶液を通して陽極と陰極の間に電流を通し、その材料の上に陽極酸化された表面を生成させ、

ここで、その電解質溶液中のそのアンモニウム及び/又はアミンは、陽極酸化表面層の部分的熔融又は融解を生じさせる、陽極酸化プロセス中のスパーク及び

／又はプラズマ放電を避けるのに十分な量で提供され、

ここで、その電解質溶液は水と0.1～0.2モル濃度の範囲で与えられるリン酸イオンの源を含み又はからなり、

ここで、そのリン酸イオンの源はリン酸と可溶性リン酸塩の群から選択される、マグネシウムを主成分とする材料を陽極酸化する方法。

29. そのアンモニアが、ガスに換算して電解質溶液の少なくとも1% (w/v) を占める請求項28に記載の方法。

30. 電解質溶液、陰極、陽極としてのマグネシウム又はマグネシウム合金材料の陽極酸化系を動作させることを含む又はからなるマグネシウム又はマグネシウム合金の陽極酸化方法であって、

ここで、電解質溶液は、アミンと溶液中のアンモニアを導入しなければ密着した陽極酸化コーティングを生じない電氣的インプット条件において、

- (1) 1種のアミン又は複数種のアミン、又は
- (2) (a) 1種のアミン又は複数種のアミンと (b) 溶液中のアンモニアを含む、マグネシウム又はマグネシウム合金の陽極酸化方法。

31. 請求項1～30のいずれか1項に記載の方法によって陽極酸化されたマグネシウム又はマグネシウム合金物品。